

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11352670 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 12 . 99**

(51) Int. Cl

**G03F 7/00**  
**G03F 7/095**

(21) Application number: **10156217**

(22) Date of filing: **04 . 06 . 98**

(71) Applicant: **TOYOB0 CO LTD**

(72) Inventor: **SATOMI HIROSHI**  
**IMAHASHI SATOSHI**

(54) **PHOTOSENSITIVE ORIGINAL PRINTING PLATE  
AND FORMATION OF PRINTING PLATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexographic original printing plate capable of forming a mask with laser beam and with non-development.

SOLUTION: The photosensitive original printing plate is formed by laminating (A) a photopolymerizable layer containing at least an elastomer based binder, an

ethylenic unsaturated compound and a photopolymerization initiator having photosensitivity to non-infrared active ray, (B) an infrared light-heat converting layer having a material capable of converting the (B-a) infrared ray to the heat and a mask forming layer having a heat sensitive layer, which becomes substantially opaque by the (B-a) heat, and if necessary, (C) a cover film in this order.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-352670

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/00  
7/095

識別記号

5 0 2

F I

G 0 3 F 7/00  
7/095

5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10-156217

(22)出願日

平成10年(1998)6月4日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 里見 宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 今橋 聰

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 感光性印刷用原版およびその印刷版の作成方法

(57)【要約】

【課題】レーザービームにより無現像でマスクを形成できるフレキソ印刷用原版を得ること。

【解決手段】支持体の上に、少なくとも(A)エラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および非赤外の活性光線に感光性を有する光重合開始剤を含有する光重合性層、(B)少なくとも(B-a)赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および(B-b)熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するマスク形成層、および必要により(C)カバーフィルムの順序で積層されていることを特徴とする感光性印刷用原版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体の上に、少なくとも(A)エラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および非赤外の活性光線に感光性を有する光重合開始剤を含有する光重合性層、(B)少なくとも(B-a)赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および(B-b)熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するマスク形成層、および必要により(C)カバーフィルムの順序で積層されていることを特徴とする感光性印刷用原版。

【請求項2】支持体の上に、少なくとも(A)層、(B-a)層、(B-b)層および必要により(C)層の順序で積層されている請求項1記載の感光性印刷用原版。

【請求項3】支持体の上に、少なくとも(A)層、(B-b)層、(B-a)層、および必要により(C)層の順序で積層されている請求項1記載の感光性印刷用原版。

【請求項4】(A)光重合性層が水系現像性である請求項1記載の感光性印刷用原版。

【請求項5】請求項1記載の感光性印刷用原版のカバーフィルムを剥離し、赤外線レーザー光により像様露光して(B-b)層をマスクとし、マスクを通して非赤外の活性光線に感光性原版を全面露光した後、現像液により(B-a)層、(B-b)層、および非赤外の活性光線に露光されなかった光重合性層(A)の領域を除去することを特徴とする印刷版の作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性印刷用原版、特にレーザービームにより無現像でマスクを形成できる赤外線光熱変換層と感熱層の組合せを有するフレキソ印刷用原版およびそれからフレキソ印刷版を作成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、フレキソ印刷版は、封筒、紙袋、シール、ラベル、ダンボール箱等の用途で、紙、プラスチックフィルム等のような柔らかく、かつ容易に変形する表面上の印刷に用いられる事が良く知られている。通常、フレキソ印刷版は光重合性組成物から製造することができ、フレキソ印刷版に用いられる光重合性組成物は一般にエラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を含有している。また感光性印刷用原版は一般に支持体とカバーシートとの間に存在する光重合性層を有しており、活性光線の像様露光によって、該光重合性層の露光領域部が重合して不溶化され、未露光領域部は、適当な現像液による処理で除去され、フレキソ印刷に使用できる印刷用レリーフが形成される。

【0003】感光性印刷用原版の像様露光には、光重合性層を覆う透明と不透明の領域を有するマスクであるコ

ンタクトフィルムの使用を必要とする。このコンタクトフィルムは不透明域において露光と重合とを妨げ、透明域で活性光線を露光させ、そこで露光部が重合し、現像後に支持体上に残るのである。コンタクトフィルムは、通常所望の印刷像の写真ネガが用いられ、最終的な画像中で修正が必要な時に、新たにネガを作らねばならず、時間を浪費するという欠点を有している。またコンタクトフィルムは温度と湿度の変化により寸法が若干変化し、位置合わせ上の問題を生じることがある。

10 【0004】そこで、前記コンタクトフィルムを省略することが望まれており、例えば、感光性印刷用原版上に情報をレーザー走査露光により直接的に照射することが考えられている。このことにより、現像されるべき画像はデジタル的情報に転換することができ、この情報はイメージ化のためのレーザーの位置付けに使用でき、また、このデジタル情報は、画像の修正、ポジ・ネガ像の反転などが簡単に、かつ速やかに行うことができる。

【0005】一方、近年、可視光線や赤外線レーザー製造技術の進歩により、比較的廉価でかつ有用な出力を持つフレーザー製品が登場し、これを感光性印刷用原版の表面上にマスク画像を形成するために利用することができるようになった。例えば、特表平7-506201号公報および特開平8-305030号公報には、赤外線レーザーを用いて得られるフレキソ印刷版作成用の感光性印刷用原版とその製造方法とがそれぞれ述べられている。この感光性印刷用原版は支持体、光重合性層、バリア層、および赤外線感受性層で構成されている。方法にはマスクを形成するために赤外レーザー光による感光性印刷用原版の像様アブレーションステップが含まれている。像様のための露光は、赤外線感受性層をアブレーションし、赤外線感受性層を支えている感光性印刷用原版の表面に影響を与えるが、この方法は充分なアブレーションのためには一般に1J/cm<sup>2</sup>以上の露光量を必要とし、そのため高出力のレーザーを必要とすることにより出力装置が高価となり、またレーザー描画速度が遅く、さらに、アブレーションによる飛散性の屑を生じるという欠点を有している。

40 【0006】また特開平8-305007号公報には、アブレーション層に近接して、物質捕集シートを配置して屑を捕集するように改良しているが、依然アブレーション画像のレーザー感度は充分でなく、高価な出力装置を必要としている。加えて、これまでの版材は、有機溶剤で現像する工程が普通だが、この方式では毒性、引火性など人および環境への安全性に大きな問題があり、水系現像、特に中性水現像性の印刷用原版が好ましい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、赤外線レーザーにより無現像で直接マスク像を形成し、非赤外線の露光後は好ましくは水性現像によりフレキソ印刷版を作成できる感光性印刷用原版を提供すること

とである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は以上の課題を解決すべく、鋭意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに到った。すなわち本発明は、①支持体の上に、少なくとも(A)エラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および非赤外の活性光線に感光性を有する光重合開始剤を含有する光重合性層、(B)(B-a)赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および(B-b)熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するマスク形成層、および必要により(C)カバーフィルムの順序で積層されていることを特徴とする感光性印刷用原版、およびの前記①記載の感光性印刷用原版のカバーフィルムを剥離し、赤外線レーザー光により像様露光して(B-a)層をマスクとし、マスクを通して非赤外の活性光線に感光性原版を全面露光した後、現像液により(B-a)層、(B-b)層、および非赤外の活性光線に露光されなかつた光重合性層(A)の領域を除去することを特徴とする印刷版の作成方法である。

【0009】本発明において使用される支持体は、フレキソ印刷版を製造するために用いられている感光性印刷用原版に普通に使用されている材料のどれでもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、スチール板、アルミニウム板などが挙げられる。光重合性層との接着性を向上させるために、接着層を設けることもできる。

【0010】本発明における(A)層である光重合性層を形成する一成分であるエラストマー性バインダーは単一のポリマーかまたはポリマーの混合物とすることができ、これは水性、半水性または有機溶剤の現像液に可溶、膨潤または分散可能である必要がある。このようなものの中に、汎用エラストマーとして用いられるものが含まれる。例えば共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体、共役ジエン系炭化水素を含まない重合体等が挙げられる。

【0011】共役ジエン系炭化水素としては1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が使用される。共役ジエン系炭化水素は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合使用してもよい。モノオレフィン系不飽和化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリラミド、メタクリラミド、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が使用される。

【0012】共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体としては、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、クロロブレ

ン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体等が挙げられる。

【0013】共役ジエン系炭化水素を含まない重合体としては、塩素を特定量含有するエラストマー及び非共役ジエン系炭化水素重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴムあるいはそのプロック共重合体を水素添加して得られるポリマー、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを重合して得られるアクリルゴム、あるいはアクリルゴムを加水分解して得られるゴムおよびポリウレタン系エラストマーなどが挙げられる。

【0014】また、アルカリ性水、酸性水、中性水等の水現像性を発現させるために、親水性化合物またはアルカリや酸の作用により親水性が向上する化合物を混合することができる。これは、現像液に分散する分子量が500以上であるポリマー、オリゴマーおよび分子量が500未満である有機化合物であり、ポリマーとしては、 $-COOM$ 基、 $-SO_3M$ 基、 $PO_3M$ 基、(Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)、 $-NH_2$ 基、 $-OH$ 基などの親水基を有し、かつ鎖状で架橋のないポリマーが好ましい。具体的には $-COOM$ 基含有ポリウレタン、 $-COOM$ 基含有ポリウレアウレタン、 $-COOM$ 基含有エポキシ化合物、 $-COOM$ 基含有ポリアミド酸、 $-COOM$ 基含有ポリエステル、 $-COOM$ 基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、 $-COOM$ 基含有スチレン-ブタジエンコポリマー、 $-COOM$ 基含有ポリブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、及び該化合物誘導体等が挙げられる。

【0015】次に(A)層を形成する一成分であるエチレン性不飽和化合物は少なくとも1個の末端エチレン性基を含有するものであり、この化合物は遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成し得るものである。適当なエチレン性不飽和化合物はポリ

オール類の不飽和エステル、特に $\alpha$ -メチレンカルボン酸とのかかるエステル類であり、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、フマル酸ジエチルエステル、マレイン酸ジブチルエステルなどが挙げられ、またN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ラウリルマレイミドなどのN置換マレイミド化合物、オリゴニトリル・ブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴニトリル・ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴウレタンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエン-ウレタンジ(メタ)アクリレート、などのオリゴ(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独でも組み合わせて用いてよい。これらは組成物中、1~50重量%含有させるのが好ましい。

【0016】また(A)層における光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、チオキサントン、2-クロルチオキサントンなどがある。これらは組成物中、0.01~5重量%含有させるのが好ましい。0.01%より少ないと光重合開始能に支障をきたし、5%より多いと、自ら遮光により硬化深度が得られなくなって、現像により画像が欠け易くなるので好ましくない。さらに望ましくは0.1~3重量%である。

【0017】なお本発明において、光重合反応を抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために、前記組成物以外に、熱重合禁止剤を0.001~5重量%含有させてもよい。有用な熱重合禁止剤としては例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、p-t-ブチルカテコール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

【0018】次に、本発明における(B)層であるマスク形成層は、少なくとも(B-a)赤外線を熱に変換す

る物質を有する赤外線光熱変換層および(B-b)熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するものであり、どちらの層が上になんでも、下になんでもよい。(B-a)層は、赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層であり、少なくとも1つの赤外線を熱に変換する物質が含有されている。該物質の具体例としては、カーボンブラック、赤外線を吸収する染料もしくは、顔料、金属などがある。これらは赤外線、特に750~20,000nmの領域に強い吸収極大を持ち、加えて非赤外の活性光線の領域の吸収が小さいことが望ましい。適当な染料、顔料の例にはシアニン色素、スクワリリウム色素、メチル系色素、ナフトキノン系色素、キノンイミン系色素、キノンジイミン系色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ジチオール金属錯体色素、アミニウム系色素、アントラキノン系色素等が挙げられる。金属としては、クロム、ゲルマニウム、白金、ニッケル、チタン、ケイ素、アルミニウム、ニクロム等が挙げられる。

【0019】(B-b)層は、熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層であり、特に限定されるものではないが、例えば物質の接触に基づく発色反応を生じる成分を含有させることができる。具体的には光分解性ジアゾ化合物とカプラーの組合せ、ロイコ色素と顕色剤の組合せ、または有機金属塩と還元剤の組合せ等が挙げられる。

【0020】このロイコ色素としては、それ自体は非赤外活性光線に実質的に透明であるが、ビスフェノールAなどの電子受容性物質と接触させることにより発色する結果、非赤外活性光線に実質的に不透明になる性質を有しており、例えば、次のようなものが用いられる。

(1) トリフェニルメタン系のロイコ体: 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミドトリフェニルラクトン、4, 4'-ビスジヒドロキシ-3, 3-ビスジアミノトリフェニルメタンラクトン等。

(2) フルオラン系のロイコ体: 3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3, 6-ビス-ベータ-メトキシエトキシフルオラン、3, -ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、3, 7-ビスジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

(3) スピロビラン系のロイコ体: 3-フェニル-8'-メトキシベンゾインドリノスピロビラン、8'-メトキシベンゾインドリノスピロビラン、4, 7, 8'-トリメトキシベンゾインドリノスピロビラン等。

(4) オーラミン系のロイコ体: 4, 4'-ビスジメチ

ルアミノ-3, 4-クロルフェニルオーラミン、4, 4'-ビスジメチルアミノビペラジンハイドロール等。  
(5) フェノチアジン系のロイコ体: p-メトキシベンゾイルロイコメチレンブルー等。

以上の各種のものが使用されるが、赤外線レーザーや非赤外活性光線領域に応じて選択することができる。また、2種以上混合して使用してもよい。また、マイクロカプセル化して、加熱時にマイクロカプセルを破壊して、顔色剤と反応させることもできる。

【0021】顔色剤は一般に室温において固体であり加熱時ロイコ色素と反応しうるものであり、例えばカテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、3, 5-キシレノール、チモール、ピロガロール、フロログルシン、フロログルシンカルボン酸、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、4-ヒドロキシアセトフェノン、メチル-4-メチルベンゾエート、4-tert-オクチルカテコール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、2, 2'-ジヒドロキシフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソブロピリデンビス(2-クロロフェノール)、フェノールホルムアルデヒド、ノボラック型フェノール樹脂、ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂などのフェノール性化合物あるいは長鎖アルキルリン酸化合物、またはステアリン酸、安息香酸、没食子酸、サリチル酸等のようなら50°C以上で液化又は気化する性質をもつ無色の有機酸あるいはその金属塩であり、単独で用いても、2種以上混合してもよい。また、顔色剤はマイクロカプセル化して、加熱時にマイクロカプセルを破壊してロイコ色素と反応させることもできる。

【0022】このロイコ色素および顔色剤の(B-b)感熱層に対する含有量は発色後の感熱層の非赤外活性光線の領域における光学濃度が少なくとも2.0以上になるよう含有させることが必要である。

【0023】本発明において、(C)層であるカバーフィルムを用いる場合、(B)層のマスク形成層には粘着防止の機能も付与することが好ましい。そのため(B-a)層または(B-b)層のバインダーとしてポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーやポリアミド等が好ましい。なお(B)層が粘着防止の機能を持たない場合は、(B)層と(C)層との間にさらに粘着防止層を設けてよい。

【0024】本発明方法に用いられる赤外線レーザーには、例えばNd/YAGレーザー、AlGaAs、GaInAsP、(AlGa)InAs、PbCdS、PbSe、PbSnSe、PbSnTe系などの半導体レーザー、N<sub>2</sub>レーザー、CO<sub>2</sub>レーザーなどの気体レーザー

等が挙げられる。

【0025】非赤外の活性光線としては150~600nmの波長、特に300~400nmの波長領域のものが好ましく、使用される光源としては例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線蛍光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ等が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。なおマスク形成層におけるレーザー感度は以下の方法により測定した。レーザー感度の測定法: 波長810nm、出力200mW、ビーム径25μmの半導体レーザーを備えた外面ドラム型走査出力装置にレーザー感熱性シートをセッティし、ドラム回転速度を変えることで露光量を変えながら走査露光させた。試料の露光部の光学濃度を透過濃度計(DM-520 大日本スクリーン製造(株)社製)で測定し、2.0となる露光量(mJ/cm<sup>2</sup>)を感度とした。

【0027】参考例1

(親水性化合物の合成例) ポリテトラメチレングリコール29.0部(保土谷化学(株)製 G-850)、ジメチロールプロピオニ酸(藤井義通商)62.0部、ヘキサメチレンジイソシアナート(日本ポリウレタン(株)製)、及びジラウリン酸-n-ブチルスズ5.0部をテトラヒドロフラン300.0部に溶解した溶液を攪拌機の付いた1リットルフラスコに入れ、攪拌を続けながら65°Cに加熱し、3時間反応を続けた。さらにヒドロキシエチルメタクリレート26.0部を加え65°Cに加熱しながら2時間反応を続けた。別の容器で末端アミノ酸基含有アクリル・ブタジエンオリゴマー(Hycar ATBN 1300×16 宇部興産)、184.0部をテトラヒドロフラン270.0部に溶解して調製した溶液を上記の1リットルフラスコ内に室温下で攪拌しながら添加した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥してテトラヒドロフランを除去した。得られたポリマーは、還元粘度0.22、重量平均分子量30026、Mw/Mn=4.48、酸価63.9mgKOHだった。次に該ポリマー100部を2-ブタノン100部に溶解した溶液に、水酸化リチウム2.4部、酢酸マグネシウム5.3部をイオン交換水100部に溶解した水溶液を室温下で攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌することによって親水性ポリマーを得た。

【0028】参考例2

(光重合性組成物の合成) 上記親水性ポリマー12部、ゴム弹性を有する重合体として、塩素化ポリエチレン(エラスレン 352FA 昭和電工(株)製)46部、スチレン・ブタジエンゴム(SBR 1507 日本合成ゴム(株)製)14部、ブタジエンオリゴアクリ

9

レート (A B U 共栄社化学 (株) 製)、ベンジルジメルケタール (イルガキュア651、チバガイギー (株) 製) 1部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.1部、トルエン 40部および水 10部をバンバー翼を装備した加圧ニーダーにより、温度 70°C、百万 dy n / cm<sup>2</sup> の\* 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 4部 ピスフェノールA 6部 ポリビニルアルコール 5部 (ゴーセノール AH-26 日本合成化学工業 (株) 製) 1, 3-プロパンジオール 5部 界面活性剤 0.01部 (エパン740 第一工業製薬 (株) 製) 可塑剤 2部 (サンフレックス SE-270 三洋化成工業 (株) 製) イオン交換水 120部

以上のようにして調製したコート液を厚さ 125 μm のポリエステルフィルム上にワイヤーバーでコート後乾燥して厚さ 3 g / m<sup>2</sup> の感熱性シートを得た。

【0030】参考例4 (B) 層であるマスク形成層の作成 20 (B-a) 層をそれぞれ積層し、マスク形成層1~3を

※ 作成した。

## 処方1

シアニン系色素 4部 (Kayasorb CY-17 日本化薬 (株) 製) ポリビニルアルコール 40部 (ゴーセノール AH-26 日本合成化学工業 (株) 製) 1, 3-プロパンジオール 40部 界面活性剤 0.1部 (エパン 740 第一工業製薬 (株) 製) 可塑剤 16部 (サンフレックス SE-270 三洋化成工業 (株) 製) イオン交換水 1000部

でき上がったシートを、以後マスク形成層1と呼ぶこととする。

## 【0031】

## 処方2

ポリメチン系色素 2部 (Kayasorb IRG-820B 日本化薬 (株) 製) ポリビニルアルコール 40部 (ゴーセノール AH-26 日本合成化学工業 (株) 製) 1, 3-プロパンジオール 40部 界面活性剤 0.1部 (エパン 740 第一工業製薬 (株) 製) 可塑剤 16部 (サンフレックス SE-270 三洋化成工業 (株) 製) イオン交換水 1000部

でき上がったシートを、以後マスク形成層2と呼ぶこととする。

## 【0032】

## 処方3

シアニン系色素 4部 (Kayasorb CY-17 日本化薬 (株) 製)

11	12
水溶性ナイロン (トレジン FS-360K 帝国化学工業(株)製)	40部
イオン交換水	360部

でき上がったシートを、以後マスク形成層3と呼ぶこととする。

【0033】参考例5

参考例4において、先に(B-a)層を形成し、その上にそれぞれ(B-b)層を形成した以外は全て参考例4と同様にして、マスク形成層4、5、6を作成した。

【0034】実施例1

感光性樹脂組成物をヒートプレス機で70°C、150kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、ポリエステル系接着剤をコートした125μm厚みのポリエステルフィルムと、マスク形成層1で、各々コート面と感光性樹脂組成物とが接するよう1分間加圧して厚さ2.8mmの感光性印刷用原版を作成した。マスク形成層1上のポリエステルフィルムを剥離した後これに波長810nm出力200mWの半導体レーザーを備えた外面ドラム型走査出力装置を用いて像様露光したところ、レーザー照射面の感熱層が黒色に変色しマスク像を形成した。感度は270mJ/cm<sup>2</sup>であった。続いて、感熱層側から水銀灯(大日本スクリーン社製)で照度25W/m<sup>2</sup>で、5分間一様露光を行なった。その後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ2重量%を含有する中性水で40°C15分間、ブラシによる現像を行なったところ、レリーフの深度1.2mmの画像パターンが得られた。この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

【0035】実施例2

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層2を用いた以外は全て実施例1と同様にし(感度は320mJ/cm<sup>2</sup>であった)て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

【0036】実施例3

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層3を用いた以外は全て実施例1と同様にし(感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であった)て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

【0037】実施例4

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層4を\*

\*用いた以外は全て実施例1と同様にし(感度は320mJ/cm<sup>2</sup>であった)て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

10 【0038】実施例5

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層5を用いた以外は全て実施例1と同様にし(感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であった)て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

【0039】実施例6

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層6を用いた以外は全て実施例1と同様にし(感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であった)て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

【0040】比較例1

実施例1のマスク形成層1の代わりに(B-a)層である光熱変換層を積層する前の(B-b)層の感熱性シートのみを用いた以外は全て実施例1と同様にして画像パターンを得ようとしたが、(B-b)感熱層が発色せず、画像パターンは得られなかった。

30 【0041】比較例2

実施例1のマスク形成層1の代わりに125μmポリエステルフィルムに処方1の(B-a)光熱変換層のみを積層したシートを用いた以外は全て実施例1と同様にして画像パターンを得ようとしたが、マスク像が得られず、画像パターンは得られなかった。

【0042】

【発明の効果】以上かかる構成よりなる本発明によれば、コンタクトフィルムの使用なしに、コンピューターで作成した画像データなどを赤外レーザーを用いて直接露光することができ、かつ従来と同じフレキソ印刷版を得ることができる。そのため、コンタクトフィルム使用での問題点である時間、労力、コストの削減ができるので、産業界に寄与すること大である。

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]  
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】  
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number (A)

(11)【公開番号】  
特開平 11-352670

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]  
Unexamined-Japanese-Patent No. 11-352670

(43)【公開日】  
平成 11 年 (1999) 12 月  
24 日

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]  
December 24<sup>th</sup>, Heisei 11 (1999)

(54)【発明の名称】  
感光性印刷用原版およびその印  
刷版の作成方法

(54)[TITLE]  
The original plate for photosensitive printing,  
and the production method of the printing plate

(51)【国際特許分類第 6 版】  
G03F 7/00 502  
7/095

(51)[IPC]  
G03F 7/00 5027/095

【F I】  
G03F 7/00 502  
7/095

[FI]  
G03F 7/00 5027/095

【審査請求】 未請求

[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED

【請求項の数】 5

[NUMBEROFCLAIMS] 5

【出願形態】 O L

[Application form] OL

【全頁数】 7

[NUMBEROFPAGES] 7

(21)【出願番号】  
特願平 10-156217

(21)[APPLICATIONNUMBER]  
Japanese Patent Application No. 10-156217

(22)【出願日】  
平成 10 年 (1998) 6 月 4  
日

(22)[DATEOFFILING]  
June 4, Heisei 10 (1998)

## (71)【出願人】

【識別番号】  
0 0 0 0 3 1 6 0

【氏名又は名称】  
東洋紡績株式会社

【住所又は居所】  
大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目  
2 番 8 号

## (72)【発明者】

【氏名】 里見 宏

【住所又は居所】  
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1  
号 東洋紡績株式会社総合研究  
所内

## (72)【発明者】

【氏名】 今橋 聰

【住所又は居所】  
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1  
号 東洋紡績株式会社総合研究  
所内

## (57)【要約】

## 【課題】

レーザービームにより無現像で  
マスクを形成できるフレキソ印  
刷用原版を得ること。

## 【解決手段】

支持体の上に、少なくとも (A)

## (71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

[IDCODE]  
000003160

Toyobo Co., Ltd.

## [ADDRESS]

## (72)[INVENTOR]

Satomi Hiroshi

## [ADDRESS]

## (72)[INVENTOR]

Imahashi Satoshi

## [ADDRESS]

## (57)[SUMMARY]

## [SUBJECT]

Obtain the original plate for flexographic  
printings which can form a mask by the laser  
beam with no developing.

## [SOLUTION]

On a support,

エラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および非赤外の活性光線に感光性を有する光重合開始剤を含有する光重合性層、(B) 少なくとも (B-a) 赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および (B-b) 熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するマスク形成層、および必要により (C) カバーフィルムの順序で積層されていることを特徴とする感光性印刷用原版。

#### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項 1】

支持体の上に、少なくとも (A) エラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および非赤外の活性光線に感光性を有する光重合開始剤を含有する光重合性層、(B) 少なくとも (B-a) 赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および (B-b) 熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するマスク形成層、および必要により (C) カバーフィルムの順序で積層されていることを特徴とする感光性印刷用原版。

##### 【請求項 2】

支持体の上に、少なくとも (A) 層、(B-a) 層、(B-b) 層および必要により (C) 層の順序で積層されている請求項 1 記

(A) The photopolymerisable layer which contains at least an elastomeric binder, an ethylenic unsaturated compound, and photoinitiator which has photosensitivity in the active light ray of non-infrared rays, (B) The masking layer which has at least (B-a) The infrared photothermal-conversion layer which has the material which converts an infrared ray into a heat, and (B-b) the thermosensitive layer which becomes substantially opaque with a heat at the active light ray of non-infrared rays, and if necessary, (C) Cover film, are laminated in this order.

The original plate for photosensitive printing characterized by the above-mentioned.

#### [CLAIMS]

##### [CLAIM 1]

On a support,

(A) (A) The photopolymerisable layer which contains at least an elastomeric binder, an ethylenic unsaturated compound, and photoinitiator which has photosensitivity in the active light ray of non-infrared rays, (B) The masking layer which has

At least

(B-a) The infrared photothermal-conversion layer which has the material which converts an infrared ray into a heat

And (B-b) the thermosensitive layer which becomes substantially opaque with a heat at the active light ray of non-infrared rays, and if necessary (C) cover film, are laminated in this order.

The original plate for photosensitive printing characterized by the above-mentioned.

##### [CLAIM 2]

On a support, at least (A) layer, (B-a) layer, and (B-b) layer and if necessary (C) layer are laminated in order.

The original plate for photosensitive printing of Claim 1.

載の感光性印刷用原版。

**【請求項 3】**

支持体の上に、少なくとも (A) 層、(B-b) 層、(B-a) 層、および必要により (C) 層の順序で積層されている請求項 1 記載の感光性印刷用原版。

**【請求項 4】**

(A) 光重合性層が水系現像性である請求項 1 記載の感光性印刷用原版。

**【請求項 5】**

請求項 1 記載の感光性印刷用原版のカバーフィルムを剥離し、赤外線レーザー光により像様露光して (B-b) 層をマスクとし、マスクを通して非赤外の活性光線に感光性原版を全面露光した後、現像液により (B-a) 層、(B-b) 層、および非赤外の活性光線に露光されなかった光重合性層 (A) の領域を除去することを特徴とする印刷版の作成方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は感光性印刷用原版、特にレーザービームにより無現像でマスクを形成できる赤外線光熱変換層と感熱層の組合せをするフレキソ印刷用原版およびそれからフレキソ印刷版を作成する方法に関するものである。

**[CLAIM 3]**

On a support, at least (A) layer, (B-b) layer, and (B-a) layer and if necessary(C) layer are laminated in order.

The original plate for photosensitive printing of Claim 1.

**[CLAIM 4]**

The original plate for photosensitive printing of Claim 1 whose (A) photopolymerisable layer is a water-based developability.

**[CLAIM 5]**

A production method of the printing plate, in which the cover film of the original plate for photosensitive printing of Claim 1 is exfoliated, carry out an image exposure by the infrared-laser light, and let a layer (B-b) be a mask, carry out whole-surface exposure of the photosensitive original plate through a mask at the active light ray of non-infrared rays, then the region of photopolymerisable layer (A) which was not exposed by a layer (B-a), a layer (B-b), and the active light ray of non-infrared rays with a developing solution is removed.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**

**[0001]**

**[TECHNICAL FIELD]**

This invention relates to the original plate for photosensitive printing.

Especially, is related with the original plate for flexographic printings which has the combination of the infrared photothermal-conversion layer and a thermosensitive layer which can form a mask by the laser beam with no developing, and it is related with the method of creating a flexo printing plate from it.

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、フレキソ印刷版は、封筒、紙袋、シール、ラベル、ダンボール箱等の用途で、紙、プラスチックフィルム等のような柔らかく、かつ容易に変形する表面上の印刷に用いられる事が良く知られている。通常、フレキソ印刷版は光重合性組成物から製造することができ、フレキソ印刷版に用いられる光重合性組成物は一般にエラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を含有している。また感光性印刷用原版は一般に支持体とカバーシートとの間に存在する光重合性層を有しており、活性光線の像様露光によって、該光重合性層の露光領域部が重合して不溶化され、未露光領域部は、適当な現像液による処理で除去され、フレキソ印刷に使用できる印刷用レリーフが形成される。

## 【0003】

感光性印刷用原版の像様露光には、光重合性層を覆う透明と不透明の領域を有するマスクであるコンタクトフィルムの使用を必要とする。このコンタクトフィルムは不透明域において露光と重合とを妨げ、透明域で活性光線を露光させ、そこで露光部が重合し、現像後に支持体上に残るのである。コンタクトフィルムは、通常所望の印刷像の写真ネガが用いられ、最終的な画

## [0002]

## [PRIOR ART]

Conventionally, flexo printing plates are applications, such as an envelope, a paper bag, a seal, a label, and a carton box.

It is used for the printing on the surface which is soft and deforms easily, such as paper, a plastic film, etc.,

This is known well.

A flexo printing plate can be usually manufactured from a photopolymerisable composition, generally the photopolymerisable composition used for a flexo printing plate is containing the elastomeric binder, the ethylenic unsaturated compound, and the photoinitiator.

Moreover, the original plate for photosensitive printing has the photopolymerisable layer which generally exists between a support and a cover sheet, the light-exposing region part of this photopolymerisable layer polymerizes, and is insolubilized by the image exposure of an active light ray, a non-light-exposing region part is removed by the process by the suitable developing solution, the relief for printing which can be used to a flexographic printing is formed.

## [0003]

Use of the contact film which is a mask having transparent and opaque region which covers a photopolymerisable layer, is necessary at the image exposure of the original plate for photosensitive printing.

This contact film prevents exposure and polymerization in an opaque region, an active light ray is exposed in a transparent region.

Then, an exposure part polymerizes, it remains on a support after image development.

As for a contact film, the photograph negative of a desired printing image is used normally, in a final image, when correction is necessary, you newly have to make a negative, it has the fault

像中で修正が必要な時に、新たにネガを作らねばならず、時間を浪費するという欠点を有している。またコンタクトフィルムは温度と湿度の変化により寸法が若干変化し、位置合わせ上の問題を生じることがある。

#### 【0004】

そこで、前記コンタクトフィルムを省略することが望まれております、例えば、感光性印刷用原版上に情報をレーザー走査露光により直接的に照射することが考えられている。このことにより、現像されるべき画像はデジタル的情報に転換することができ、この情報はイメージ化のためのレーザーの位置付けに使用でき、また、このデジタル情報は、画像の修正、ポジ・ネガ像の反転などが簡単に、かつ速やかに行うことができる。

#### 【0005】

一方、近年、可視光線や赤外線レーザー製造技術の進歩により、比較的廉価でかつ有用な出力を持つレーザー製品が登場し、これを感光性印刷用原版の表面上にマスク画像を形成するために利用することができるようになった。例えば、特表平7-506201号公報および特開平8-305030号公報には、赤外線レーザーを用いて得られるフレキソ印刷版作成用の感光性印刷用原版とその製造方法とがそれぞれ述べられている。この感光性印刷用原版は支持体、光重合性層、バリアー層、および赤外線感受性層で構成さ

of wasting duration.

Moreover, as for a contact film, the dimension changes with changes of temperature and humidity a little, the problem on alignment may be produced.

#### [0004]

Then, omitting said contact film is desired, for example, irradiating information directly with laser scanning exposure on the original plate for photosensitive printing is considered.

The image which should be developed is convertible into digital information with this, this information can be used to positioning of the laser for imaging, moreover, correction of an image, reversal of a positive / negative image, etc. can carry out this digital information easily and promptly.

#### [0005]

On the other hand, in recent years, by advance of a visible ray and an infrared-laser manufacture technique, a laser product with a comparatively inexpensive and useful output is available, this could be utilized in order to form a mask image on the surface of the original plate for photosensitive printing.

For example, the original plate for photosensitive printing for the flexo printing-plate creation obtained by using an infrared laser and its manufacturing method are stated to the Japanese translations of PCT publication No. 7-506201 gazette and Unexamined-Japanese-Patent No. 8-305030 gazette, respectively.

This original plate for photosensitive printing is composed of the support, photopolymerisable layer, and barrier layer and the infrared sensitivity layer.



れている。方法にはマスクを形成するために赤外レーザー光による感光性印刷用原版の像様アブレーションステップが含まれている。像様のための露光は、赤外線感受性層をアブレーションし、赤外線感受性層を支えている感光性印刷用原版の表面に影響を与えるが、この方法は充分なアブレーションのためには一般に  $1 \text{ J/cm}^2$  以上の露光量を必要とし、そのため高出力のレーザーを必要とすることにより出力装置が高価となり、またレーザー描画速度が遅く、さらに、アブレーションによる飛散性の屑を生じるという欠点を有している。

#### 【0006】

また特開平8-305007号公報には、アブレーション層に近接して、物質捕集シートを配置して屑を捕集するように改良しているが、依然アブレーション画像のレーザー感受度は充分でなく、高価な出力装置を必要としている。加えて、これまでの版材は、有機溶剤で現像する工程が普通だが、この方式では毒性、引火性など人および環境への安全性に大きな問題があり、水系現像、特に中性水現像性の印刷用原版が好ましい。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】  
従って、本発明の課題は、赤外線レーザーにより無現像で直接

In order to form a mask in the method, the image-shaped ablation step of the original plate for photosensitive printing by the infrared laser light is contained.

The exposure for being image-shaped carries out the ablation of the infrared sensitivity layer affects the surface of the original plate for photosensitive printing supporting an infrared sensitivity layer.

However, generally this method makes the exposure of  $1 \text{ J/cm}^2$  or more necessary for sufficient ablation, therefore, an output device becomes expensive by making a high output laser necessary, moreover, laser drawing speed is slow, furthermore, it has the fault of producing the waste of the dustability by the ablation.

#### [0006]

Moreover, in Unexamined-Japanese-Patent No. 8-305007 gazette, adjacent to an ablation layer, a material gathering sheet is arranged and waste is gathered.

It is improving as mentioned above.

However, the laser sensitivity of an as always ablation image is not enough, the expensive output device is made necessary.

In addition, as for an old print material, the process developed by usual organic solvent has a big problem in safeties to a person and an environment, such as a toxicity and inflammability, by this system.

Water-based image development, especially the neutral water-developable original plate for printing are preferable.

#### [0007]

#### [PROBLEM ADDRESSED]

Therefore, the objective of this invention is providing the original plate for photosensitive printing which forms a direct mask image by the infrared laser with no developing, and after

マスク像を形成し、非赤外線の露光後は好ましくは水性現像によりフレキソ印刷版を作成できる感光性印刷用原版を提供することである。

【0008】

**【課題を解決するための手段】**  
 本発明は以上の課題を解決すべく、鋭意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、(1)支持体の上に、少なくとも(A)エラストマー性バインダー、エチレン性不飽和化合物および非赤外の活性光線に感光性を有する光重合開始剤を含有する光重合性層、(B)(B-a)赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および(B-b)熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するマスク形成層、および必要により(C)カバーフィルムの順序で積層されていることを特徴とする感光性印刷用原版、および(2)前記(1)記載の感光性印刷用原版のカバーフィルムを剥離し、赤外線レーザー光により像様露光して(B-a)層をマスクとし、マスクを通して非赤外の活性光線に感光性原版を全面露光した後、現像液により(B-a)層、(B-b)層、および非赤外の活性光線に露光されなかつた光重合性層(A)の領域を除去することを特徴とする印刷版の作成方法である。

【0009】

exposure of a non-infrared ray can preferably create a flexo printing plate by water-based image development.

[0008]

#### [SOLUTION OF THE INVENTION]

To solve the above task, wholeheartedly, it inquired and this invention was examined. Consequently, it came to perfect this invention at last.

Namely, this invention laminates

(1) On a support, (A) the photopolymerisable layer which contains at least elastomeric binder, an ethylenic unsaturated compound, and the photoinitiator which has photosensitivity in the active light ray of non-infrared rays,

(B) The masking layer which has

(B-a) The infrared photothermal-conversion layer which has the material which converts an infrared ray into a heat and

(B-b) The thermosensitive layer which becomes substantially opaque with a heat at the active light ray of non-infrared rays

, And if necessary (C) cover film in this order.

The original plate for photosensitive printing characterized by the above-mentioned.

And (2)

The cover film of the original plate for photosensitive printing as described in said (1) is exfoliated, carry out an image exposure by the infrared-laser light, and let a layer (B-a) be a mask, carry out whole-surface exposure of the photosensitive original plate through a mask at the active light ray of non-infrared rays, then the region of (B-a) layer, (B-b) layer, and photopolymerisable layer (A) that was not exposed by the active light ray of non-infrared rays are removed with a developing solution. It is the production method of the printing plate characterized by the above-mentioned.

[0009]

本発明において使用される支持体は、フレキソ印刷版を製造するために用いられている感光性印刷用原版に普通に使用されている材料のどれでもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、スチール板、アルミニウム板などが挙げられる。光重合性層との接着性を向上させるために、接着層を設けることもできる。

#### 【0010】

本発明における(A)層である光重合性層を形成する一成分であるエラストマー性バインダーは単一のポリマーかまたはポリマーの混合物とすることができ、これは水性、半水性または有機溶剤の現像液に可溶、膨潤または分散可能である必要がある。このようなものの中に、汎用エラストマーとして用いられるものが含まれる。例えば共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体、共役ジエン系炭化水素を含まない重合体等が挙げられる。

#### 【0011】

共役ジエン系炭化水素としては1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプロレン等が使用される。共役ジエン系炭化水素は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合使用してもよい。モノオレフィン系不飽和化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、

As the support used in this invention, any of the material currently used by the original plate for photosensitive printing used in order to manufacture a flexo printing plate is sufficient. For example, a polyethylene-terephthalate film, a steel board, an aluminum plate, etc. are mentioned. A cementing layer can also be provided in order to improve adhesion with a photopolymerisable layer.

#### [0010]

The elastomeric binder which is the one-component which forms the photopolymerisable layer which is a (A) layer in this invention may be single polymer or the mixture of a polymer. This carries out soluble (a swelling or dispersion) to the developing solution of a water-based, half-water, or organic solvent. What is used as a general purpose elastomer into such a thing is contained. For example, the copolymer obtained by polymerizing a conjugated-diene type hydrocarbon and a monoolefin type unsaturated compound, the polymer which does not contain a conjugated-diene type hydrocarbon are mentioned.

#### [0011]

A 1,3- butadiene, an isoprene, a chloroprene, etc. are used as a conjugated-diene type hydrocarbon. The conjugated-diene type hydrocarbon may be used alone or in combination. As a monoolefin type unsaturated compound, styrene, a (alpha)- methylstyrene, *o*-methylstyrene, *m*- methylstyrene, *p*-methylstyrene, an acrylonitrile, methacrylonitrile, a vinyl chloride, chloride vinylidene, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate, acrylate, a methacrylic ester, etc. are used.

メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が使用される。

## 【0012】

共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、または共役ジエン系炭化水素とモノレフイン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体としては、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンークロロプレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーイソプレン共重合体、アクリロニトリルークロロプレン共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体、メタクリル酸メチルーイソプレン共重合体、メタクリル酸メチルークロロプレン共重合体、アクリル酸メチルーブタジエン共重合体、アクリル酸メチルーイソプレン共重合体、アクリル酸メチルークロロプレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、アクリロニトリルークロロプレンースチレン共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体等が挙げられる。

## [0012]

As the polymer obtained by polymerizing a conjugated-diene type hydrocarbon, or the copolymer obtained by polymerizing a conjugated-diene type hydrocarbon and a morphine type unsaturated compound, a butadiene polymer, an isoprene polymer, a chloroprene polymer, a styrene- butadiene copolymer, a styrene- isoprene copolymer, a styrene- chloroprene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, an acrylonitrile- isoprene copolymer, an acrylonitrile- chloroprene copolymer, an acrylonitrile- styrene copolymer, a methacrylic-acid methyl- butadiene copolymer, a methacrylic-acid methyl- isoprene copolymer, a methacrylic-acid methyl- chloroprene copolymer, a methyl-acrylate- butadiene copolymer, a methyl-acrylate- isoprene copolymer, a methyl-acrylate- chloroprene copolymer, an acrylonitrile- butadiene- styrene copolymer, an acrylonitrile- chloroprene- styrene copolymer, a styrene- butadiene- styrene-block copolymer, a styrene- isoprene- styrene-block copolymer, etc. are mentioned.

## 【0013】

## [0013]



共役ジエン系炭化水素を含まない重合体としては、塩素を特定量含有するエラストマー及び非共役ジエン系炭化水素重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴムあるいはそのブロック共重合体を水素添加して得られるポリマー、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを重合して得られるアクリルゴム、あるいはアクリルゴムを加水分解して得られるゴムおよびポリウレタン系エラストマーなどが挙げられる。

#### 【0014】

また、アルカリ性水、酸性水、中性水等の水現像性を発現させるために、親水性化合物またはアルカリや酸の作用により親水性が向上する化合物を混合することができる。これは、現像液に分散する分子量が500以上であるポリマー、オリゴマーおよび分子量が500未満である有機化合物であり、ポリマーとしては、-COOM基、-SO<sub>3</sub>M基、PO<sub>3</sub>M基、(Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)、-NH<sub>2</sub>基、-OH基などの親水基を有し、かつ鎖状で架橋のないポリマーが好ましい。具体的には-COOM基含有ポリウレタン、-COOM基含有ポリウレアウレタン、-COOM基含有エポキシ化合物、-COOM基含有ポリアミド酸、-COOM基含有ポリエステル、-COOM基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、-COOM

As the polymer which does not contain a conjugated-diene type hydrocarbon, the elastomer and nonconjugated diene type hydrocarbon polymer which carry out the specific-amount containing of the chlorine, the polymer obtained by hydrogenating a polybutene, an ethylene propylene rubber, isobutylene-isoprene rubber, styrene-butadiene rubber, or its block copolymer, the acrylic rubber obtained by polymerizing acrylate or a methacrylic ester, or the rubber a polyurethane type elastomer obtained by hydrolyzing an acrylic rubber, etc. are mentioned.

#### [0014]

Moreover, in order to develop water-developabilities, such as alkaline water, acidic water, and neutral water, the compound which a hydrophilicity improves by action of a hydrophilic compound or an alkali, and an acid is mixable.

This is the polymer, an oligomer whose molecular weight which disperses a developing solution is 500 or more, and an organic compound whose molecular weight is less than 500.

As a polymer, it has hydrophilic groups, such as -COOM group, -SO<sub>3</sub>M group, PO<sub>3</sub>M group (M shows a hydrogen atom, periodic table I, II, a group-III element, an amine, and an ammonium), -NH<sub>2</sub> group, and -OH group, and a polymer without the bridge|cross-linking by the shape of a chain is preferable.

Specifically -COOM group containing polyurethane, -COOM group containing polyurea urethane, -COOM group containing epoxy compound, -COOM group containing polyamic acid, -COOM group containing polyester, -COOM group containing acrylonitrile-butadiene copolymer, -COOM group containing styrene-butadiene copolymer, -COOM group containing polybutadiene, a polyacrylamide, a sodium polyacrylate,

OOM基含有スチレンーブタジエンコポリマー、-COOM基含有ポリブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、及び該化合物誘導体等が挙げられる。

### 【0015】

次に(A)層を形成する一成分であるエチレン性不飽和化合物は少なくとも1個の末端エチレン性基を含有するものであり、この化合物は遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成し得るものである。適当なエチレン性不飽和化合物はポリオール類の不飽和エステル、特に $\alpha$ -メチレンカルボン酸とかかるエステル類であり、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、フマル酸ジエ

polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose, a hydroxyethyl cellulose, a methyl cellulose, a polyethylene oxide, a polyethylene imine, and this compound derivative etc. are mentioned.

### [0015]

Next, the ethylenic unsaturated compound which is the one-component which forms a (A) layer has at least 1 terminal ethylenic group.

This compound can form a polymeric polymer by chain growth addition polymerization by which the liberation radical start was carried out. A suitable ethylenic unsaturated compound is unsaturated ester of polyols (especially ester with (alpha)-methylene carboxylic acid).

For example, an ethylene glycoldi(meth)acrylate, a diethylene glycoldi(meth)acrylate, glycerol di(meth)acrylate, a 1,3-propane diol-di(meth)acrylate, 1,4-butanediol di(meth)acrylate, a 1,2,4-butane triol tri(meth)acrylate, 1,4-cyclohexane diol-di(meth)acrylate, a 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,9-nonane diol-di(meth)acrylate, a trimethylol-propane tri(meth)acrylate, diallyl phthalate, a fumaric-acid diethylester, dibutyl-maleate ester, etc. are mentioned.

Moreover, N substituted maleimide compounds, such as N-methyl maleimide, N-ethylmaleimide, and N-lauryl maleimide, oligo (meth)acrylate such as an oligo nitrile \* butadiene di(meth)acrylate, an oligo nitrile \* urethane (meth)acrylate, an oligo urethane di(meth)acrylate, an oligo butadiene-urethane di(meth)acrylate, oligo butadiene-urethane di(meth)acrylate, are mentioned, these may be used alone or in combination.

It is preferable to contain these 50weight% in a

チルエステル、マレイン酸ジブ  
チルエステルなどが挙げられ、  
またN-メチルマレイミド、N  
-エチルマレイミド、N-ラウ  
リルマレイミドなどのN置換マ  
レイミド化合物、オリゴニトリ  
ル・ブタジエンジ(メタ)アクリ  
リレート、オリゴニトリル・ウ  
レタン(メタ)アクリレート、  
オリゴウレタンジ(メタ)アクリ  
リレート、オリゴブタジエンジ  
(メタ)アクリレート、オリゴ  
ブタジエン-ウレタンジ(メタ)  
アクリレート、などのオリゴ(メ  
タ)アクリレートが挙げられ、  
これらは単独でも組み合わせて  
用いてもよい。これらは組成物  
中、1～50重量%含有させる  
のが好ましい。

### [0016]

また(A)層における光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンジンアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンジンメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジンイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、チオキサントン、2-クロルチオキサントンなど

### [0016]

Moreover, as a photoinitiator in a (A) layer, for example, benzophenone, benzoin, acetophenones, benzyls, benzoin alkyl ether, benzyl alkyl ketals, anthraquinones, and thioxanthone are mentioned.

Specifically, there exist benzophenone, chlorobenzophenone, benzoin, an acetophenone, a benzyl, a benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, a benzoin isopropyl ether, benzoin isobutyl ether, a benzylidemethyl ketal, a benzyl diethyl ketal, a benzyl diisopropyl ketal, an anthraquinone, 2-chloro anthraquinone, thioxanthone, 2-chloro thioxanthone, etc.

It is preferable to contain 0.01 to 5 weight% of these in a composition.

Trouble will be caused to photopolymerization start ability when less than 0.01 %, when more than 5 %, a case depth will no longer obtained by its shading, so an image tends to get chipped by image development, it is not preferable.

0.1 to 3 weight% is more desirably.

がある。これらは組成物中、0.01～5重量%含有させるのが好ましい。0.01%より少ないと光重合開始能に支障をきたし、5%より多いと、自ら遮光により硬化深度が得られなくなって、現像により画像が欠け易くなるので好ましくない。さらに望ましくは0.1～3重量%である。

#### 【0017】

なお本発明において、光重合反応を抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために、前記組成物以外に、熱重合禁止剤を0.001～5重量%含有させてよい。有用な熱重合禁止剤としては例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、p-t-ブチルカテコール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

#### 【0018】

次に、本発明における(B)層であるマスク形成層は、少なくとも(B-a)赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層および(B-b)熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層を有するものであり、どちらの層が上になつても、下になつてもよい。(B-a)層は、赤外線を熱に変換する物質を有する赤外線光熱変換層であり、少なくとも1つの赤外線を熱に変換する物質が含有されている。該物質の具体例としては、カーボンブラック、赤外線を吸収する染料もしく

#### [0017]

In addition, in this invention, in order to prevent only thermal polymerization, without suppressing photopolymerization reaction, it may contain a heat polymerization inhibitor 0.001 to 5 weight% in addition to said composition.

As the useful heat polymerization inhibitor, for example, a hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, a catechol, p-t- butyl catechol, 2,6- di- t- butyl- p- cresol, etc. are mentioned.

#### [0018]

Next, the masking layer which is a (B) layer in this invention has at least (B-a) The infrared photothermal-conversion layer which has the material which converts an infrared ray into a heat and (B-b) the thermosensitive layer which becomes substantially opaque with a heat at the active light ray of non-infrared rays.

Which layer may turn up or it may turn down. (B-a) layer is an infrared photothermal-conversion layer which has the material which converts an infrared ray into a heat.

The material which converts at-least-one infrared ray into a heat is contained.

As an example of this material, there exist carbon black, a color material which absorbs an infrared ray or a pigment, a metal, etc.

These have an infrared ray and an absorption

は、顔料、金属などがある。これらは赤外線、特に 750 ~ 20,000 nm の領域に強い吸収極大を持ち、加えて非赤外の活性光線の領域の吸収が小さいことが望ましい。適当な染料、顔料の例にはシアニン色素、スクワリリウム色素、メチニ系色素、ナフトキノン系色素、キノンイミン系色素、キノンジイミン系色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ジチオール金属錯体色素、アミニウム系色素、アントラキノン系色素等が挙げられる。金属としては、クロム、ゲルマニウム、白金、ニッケル、チタン、ケイ素、アルミニウム、ニクロム等が挙げられる。

#### 【0019】

(B-b) 層は、熱により非赤外の活性光線に実質的に不透明となる感熱層であり、特に限定されるものではないが、例えば物質の接触に基づく発色反応を生じる成分を含有させることができ。具体的には光分解性ジアゾ化合物とカプラーの組合せ、ロイコ色素と顕色剤の組合せ、または有機金属塩と還元剤の組合せ等が挙げられる。

#### 【0020】

このロイコ色素としては、それ自体は非赤外活性光線に実質的に透明であるが、ビスフェノールAなどの電子受容性物質と接触させることにより発色する結果、非赤外活性光線に実質的に不透明になる性質を有しております、例えば、次のようなものが

maximum strong in the 750 - 20,000 nm region especially, in addition, it is desirable for absorption of the region of the active light ray of non-infrared rays to be small.

For the example of a suitable color material and a pigment, a cyanine dye, a squarylium pigment, a methine type pigment, a naphthoquinone type pigment, a quinone imine type pigment, a quinone diimine type pigment, a phthalocyanine pigment, a naphthalo cyanine dye, a dithiol metal-complex pigment, an aluminum type pigment, an anthraquinone type pigment, etc. are mentioned.

As metal, chrome, germanium, platinum, nickel, titanium, silicon, aluminium, a nichrome, etc. are mentioned.

#### 【0019】

(B-b) layer is a thermosensitive layer which becomes substantially opaque with a heat at the active light ray of non-infrared rays. It is not limited especially.

However, the component which produces the coloring reaction based on the contact of a material, for example can be contained.

The combination of a photolysis property diazo compound and a coupler, the combination of a leuco pigment and color developer, or the combination of an organometallic salt and reducer are mentioned specifically.

#### 【0020】

As this leuco pigment, it is substantially transparent to a non-infrared-active light ray in itself.

However, it develops colors by making it contact with the electron-accepting materials, such as a bisphenol A.

Consequently, it has the characteristic which becomes opaque substantially to the non-infrared-active light ray, for example, the

用いられる。

(1) トリフェニルメタン系のロイコ体: 3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジエチルアミノフタリド、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミドトリフェニルラクトン、4, 4'-ビスジヒドロキシ-3, 3-ビスジアミノトリフェニルメタンラクトン等。

(2) フルオラン系のロイコ体: 3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3, 6-ビスベータ-メトキシエトキシフルオラン、3, -ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、3, 7-ビスジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

(3) スピロピラン系のロイコ体: 3-フェニル-8'-メトキシベンゾインドリノスピロピラン、8'-メトキシベンゾインドリノスピロピラン、4, 7, 8'-トリメトキシベンゾインドリノスピロピラン等。

(4) オーラミン系のロイコ体: 4, 4'-ビスジメチルアミノ-3, 4-クロルフェニルオーラミン、4, 4'-ビスジメチルアミノピペラジンハイドロール等。

(5) フェノチアジン系のロイコ体: p-メトキシベンゾイル

following is used.

(1)

Leuco of a triphenylmethane type :

A 3,3- bis (p- dimethyl aminophenyl) phthalide, a 3,3- bis (p- dimethyl-aminophenyl )-6-dimethylamino phthalide, 3,3- bis (a p-dimethyl-aminophenyl)-6-diethylamino phthalide, 4-hydroxy- 4'-dimethyl amide triphenyl lactone, 4, 4'- bis-di hydroxy- 3,3- bis-di amino triphenylmethane lactone, etc.

(2)

Leuco of a fluoran type :

A 3-dimethylamino- 6-methoxy fluoran, 3,6-bis-beta- methoxy ethoxy fluoran, 3, a - diethyl amino- 6-methyl- 7-chloro fluoran, 3,7-bisdiethyl amino fluoran, a 3-diethyl amino- 7-methoxy fluoran, a 3-diethyl amino- 6-methyl- 7-anilino fluoran, etc.

(3)

Leuco of a spiropyran type :

A 3-phenyl- 8'-methoxy benzoindolino spiropyran, 8'-methoxy benzoindolino spiropyran, and 4,7,8'-trimethoxy benzoindolino spiropyran, etc.

(4)

Leuco of an auramine type :

4, 4'- bisdimethyl amino- 3,4- chloro phenyl auramine, 4, 4'- bisdimethyl amino piperazine hydrol, etc.

(5)

Leuco of a phenothiazine type :

P- methoxy benzoyl leucomethylene blue etc.

The above various thing is used.

However, it can choose according to an infrared laser or the non-infrared-active light-ray region. Moreover, it may use in mixture of 2 or more types.

Moreover, a microencapsulation is carried out, a microcapsule is destroyed at the time of a heating, it can also be made to react with color developer.

ロイコメチレンブルー等。  
以上の各種のものが使用される  
が、赤外線レーザーや非赤外活  
性光線領域に応じて選択するこ  
とができる。また、2種以上混  
合して使用してもよい。また、  
マイクロカプセル化して、加熱  
時にマイクロカプセルを破壊し  
て、顕色剤と反応させることも  
できる。

### [0021]

顕色剤は一般に室温において固  
体であり加熱時ロイコ色素と反  
応しうるものであり、例えばカ  
テコール、レゾルシン、ハイド  
ロキノン、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$   
-ナフトール、3, 5-キシリ  
ノール、チモール、ピロガロー  
ル、フロログルシン、フロログ  
ルシンカルボン酸、4-tert  
-ブチルフェノール、4-フ  
エニルフェノール、4-ヒドロ  
キシジフェノキシド、4-ヒド  
ロキシアセトフェノン、メチル  
-4-メチルベンゾエート、4  
-tert-オクチルカテコ  
ール、4, 4'-sec-ブチリ  
デンジフェノール、2, 2'-  
ジヒドロキシジフェノール、4,  
4'-イソプロピリデンジフェ  
ノール(ビスフェノールA)、2,  
2'-メチレンビス(4-メチ  
ル-6-tert-ブチルフェ  
ノール、4-4'-シクロヘキ  
シリデンフェノール、4, 4'  
-イソプロピリデンビス(2-  
クロロフェノール)、フェノール  
ホルムアルデヒド、ノボラック  
型フェノール樹脂、ハロゲン化  
ノボラック型フェノール樹脂な  
どのフェノール性化合物あるい

### [0021]

Color developer is generally in a solid state at a room temperature.

It may react with a leuco pigment at the time of a heating.

For example, phenolic compound, such as a catechol, a resorcinol, a hydroquinone, a (alpha)- naphthol, (beta)- naphthol, a 3,5-xylenol, thymol, a pyrogallol, phloroglucine, phloroglucine carboxylic acid, a 4-tert-butylphenol, 4-phenylphenol, 4-hydroxy diphenoxide, 4-hydroxy acetophenone, methyl-4-methyl benzoate, a 4-tert-octyl catechol, 4, 4'-sec-butylidene diphenol, a 2,2'- dihydroxy diphenol, 4, 4'- isopropylidene diphenol (bisphenol A) and 2,2'- methylene bis (a 4-methyl- 6-tert-butylphenol ),

4-4'- cyclo hexylidene phenol, a 4, 4'-isopropylidene bis (2-chlorophenol), phenol formaldehyde, a novolak type phenol resin, halogenated novolak type phenol resin, or a long-chain alkyl phosphoric acid compound, or a colorless organic acid or its metal salt, such as a stearic acid, a benzoic acid, a gallic acid, a salicylic acid, etc. with the characteristic liquefied or vaporized at 50 or more degrees-Celsius, are mentioned.

These may be used alone or in combination. Moreover, the microencapsulation of the color developer is carried out, a microcapsule can be destroyed and it can also be made to react with a leuco pigment at the time of a heating.

は長鎖アルキルリン酸化合物、またはステアリン酸、安息香酸、没食子酸、サリチル酸等のような50°C以上で液化又は気化する性質をもつ無色の有機酸あるいはその金属塩であり、単独で用いても、2種以上混合してもよい。また、顔色剤はマイクロカプセル化して、加熱時にマイクロカプセルを破壊してロイコ色素と反応させることもできる。

#### 【0022】

このロイコ色素および顔色剤の(B-b)感熱層に対する含有量は発色後の感熱層の非赤外活性光線の領域における光学濃度が少なくとも2.0以上になるよう含有させることが必要である。

#### 【0023】

本発明において、(C)層であるカバーフィルムを用いる場合、(B)層のマスク形成層には粘着防止の機能も付与することが好ましい。そのため(B-a)層または(B-b)層のバインダーとしてポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーやポリアミド等が好ましい。なお(B)層が粘着防止の機能を持たない場合は、(B)層と(C)層との間にさらに粘着防止層を設けてよい。

#### 【0024】

本発明方法に用いられる赤外線レーザーには、例えばNd/YAGレーザー、AlGaAs、GaInAsP、(AlGa)I

#### 【0022】

As for the content with respect to the thermosensitive (B-b) layer of this leuco pigment and color developer, it is necessary to make it contain so that the optical density in the area of the non-infrared-active light ray of the thermosensitive layer after a color development may consist at least 2.0 or more.

#### 【0023】

In this invention, when the cover film which is a (C) layer is used, it is preferable to also provide the function of adhesion prevention to the masking layer of a (B) layer. Therefore as a binder of (B-a) layer, I(B-b) layer, water-soluble polymers, such as polyvinyl alcohol, and polyamide, etc., are preferable. In addition, when a (B) layer does not have the function of adhesion prevention, it may further provide the adhesion prevention layer between a (B) layer and a (C) layer.

#### 【0024】

As the infrared laser used for a method of this invention, for example, semiconductor lasers, such as Nd/yttrium aluminum garnet laser, AlGaAs, GaInAsP, InAs (AlGa), PbCdS, PbSe, PbSnSe, and a PbSnTe type, gas lasers, such

nAs、PbCdS、PbSe、  
PbSnSe、PbSnTe系  
などの半導体レーザー、N<sub>2</sub>レ  
ーザー、CO<sub>2</sub>レーザーなどの氣  
体レーザー等が挙げられる。

as N<sub>2</sub> laser and a CO<sub>2</sub> laser, etc. are mentioned.

### 【0025】

非赤外の活性光線としては150~600nmの波長、特に300~400nmの波長領域のものが好ましく、使用される光源としては例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線蛍光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ等が挙げられる。

### [0025]

As an active light ray of non-infrared rays, a thing with a wavelength of 150 - 600 nm (especially 300 - 400 nm wavelength region) is preferable, as a light source used, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a carbon arc light, an ultraviolet radiation fluorescent lamp, a chemical lamp, a xenon lamp, a zirconium lamp, etc. are mentioned, for example.

### 【0026】

### [0026]

#### 【実施例】

以下実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。なおマスク形成層におけるレーザー感度は以下の方法により測定した。レーザー感度の測定法：波長810nm、出力200mW、ビーム径25μmの半導体レーザーを備えた外面ドラム型走査出力装置にレーザー感熱性シートをセットし、ドラム回転速度を変えることで露光量を変えながら走査露光させた。試料の露光部の光学濃度を透過濃度計(DM-520 大日本スクリーン製造(株)社製)で測定し、2.0となる露光量(mJ/cm<sup>2</sup>)を感度とした。

#### [Example]

This invention is concretely demonstrated using an Example below.

However, this invention is not limited to these. In addition, part means weight part in Example.

In addition, the laser sensitivity in the masking layer was measured with the following method. Measuring method of a laser sensitivity: A laser thermosensitivity sheet is set in the outside drum-type scanning output device equipped with wavelength 810 nm, 200 mW of output, and the semiconductor laser of 25 micrometer of beam diameters, scanning exposure was carried out while changing an exposure by changing a drum rotational speed. The optical density of the exposure part of a sample is measured with a transmission-concentration plan (major DM-520 Japan Screen Manufacture company make), the exposure (mJ/cm<sup>2</sup>) used as 2.0 was made into the sensitivity.

## 【0027】

## 参考例1

(親水性化合物の合成例) ポリテトラメチレングリコール29.0部(保土谷化学(株)製 G-850)、ジメチロールプロピオン酸(藤井義通商)62.0部、ヘキサメチレンジイソシアナート(日本ポリウレタン(株)製)、及びジラウリン酸-n-ブチルスズ5.0部をテトラヒドロフラン300.0部に溶解した溶液を攪拌機の付いた1リットルフラスコに入れ、攪拌を続けながら65℃に加熱し、3時間反応を続けた。さらにヒドロキシエチルメタクリレート26.0部を加え65℃に加熱しながら2時間反応を続けた。別の容器で末端アミノ酸基含有アクリル・ブタジエンオリゴマー(Hycar ATBN 1300×16宇部興産)、184.0部をテトラヒドロフラン270.0部に溶解して調製した溶液を上記の1リットルフラスコ内に室温下で攪拌しながら添加した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥してテトラヒドロフランを除去した。得られたポリマーは、還元粘度0.22、重量平均分子量30026、Mw/Mn=4.48、酸価63.9mgKOHだった。次に該ポリマー100部を2-ブタノン100部に溶解した溶液に、水酸化リチウム2.4部、酢酸マグネシウム5.3部をイオン交換水100部に溶解した水溶液を室温下で攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌することによって親水性ポリマーを得

## [0027]

## Reference Example 1

(Synthesis example of a hydrophilic compound) 29.0 parts (product G-850 made from Hodogaya Chemical) of poly-tetramethylene glycol, 62.0 parts (Fujii Yoshimichi sho) of dimethylol propionic acids, a hexamethylene diisocyanate (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. make) and 5.0 parts of dilauric-acid-n-butylltin were dissolved in 300.0 parts of tetrahydrofuran.

This solution is put into the 1-liter flask to which the stirrer was attached, it heats to 65 degrees-Celsius, continuing stirring, reaction was continued for 3 hours.

26.0 parts of hydroxyethyl methacrylate are further added.

Reaction was continued for 2 hours, heating to 65 degrees-Celsius.

A terminal amino acidic-radical containing acryl butadiene oligomer (Hycar ATBN 1300\*16 Ube Industries, Ltd.) 184.0 parts are dissolved in 270.0 parts of tetrahydrofuran in another container.

This prepared solution was added with stirring at room temperature to said 1-liter flask.

The obtained polymer solution was dried under reduced pressure, and tetrahydrofuran was removed.

The obtained polymer is a reduced viscosity 0.22, weight average molecular weight 30026, mw/Mn=4.48, it was acid value 63.9 mgKOH.

Next, to the solution which dissolved 100 parts of this polymer in 100 parts of 2-butanones, the aqueous solution which dissolved 2.4 parts of lithium hydroxide, and 5.3 parts of magnesium acetates in 100 parts of ion exchange waters is added while stirring at room temperature, the hydrophilic polymer was obtained by further stirring for 30 minutes.

た。

**[0028]**

**参考例2**

(光重合性組成物の合成) 上記親水性ポリマー12部、ゴム弾性を有する重合体として、塩素化ポリエチレン(エラスレン352FA 昭和電工(株)製)46部、スチレン・ブタジエンゴム(SBR 1507 日本合成ゴム(株)製)14部、ブタジエンオリゴアクリレート(ABU 共栄社化学(株)製)、ベンジルジメルケタール(イルガキュア651、チバガイギー(株)製)1部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.1部、2,6-ジt-ブチルp-クレゾール0.05部、トルエン40部および水10部をバンバリー翼を装備した加圧ニーダーにより、温度70°C、百万dyn/cm<sup>2</sup>の剪断応力をかけて分散混練して後、濃縮を行い樹脂粒子を有する光重合性組成物を得た。

**[0029]**

**参考例3**

(B-b)層である非銀塩系感熱性シートの作成  
下記組成物をアトライターで粒径0.3μmまで粉碎・分散し感熱層コート液を作った。  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 4部  
ビスフェノールA 6部  
ポリビニルアルコール 5部

**[0028]**

**Reference Example 2**

(Synthesis|combination of a photopolymerisable composition)

12 parts of said hydrophilic polymers, as the polymer which has rubber elasticity, 46 parts (Elaslen 352FA Showa Denko make) of chlorinated polyethylenes, 14 parts (product made of SBR 1507 Japan Synthetic rubber) of styrene butadiene rubber, 1 part of Butadiene oligo acrylate (Product made from ABU Kyoeisha chemical), (Irgacure 651, product made from Ciba Geigy) of benzyl dimethyl ketals, 0.1 parts of hydroquinone monomethyl ether, 0.05 parts of 2,6-di-t-butyl p-cresol, 40 parts of toluene, 10 parts of are subjected to the dispersion mixing with the pressurization kneader which equipped the Banbury wing|blade at temperature or 70 degrees-Celsius, with a 1 million-dyn/cm<sup>2</sup> shearing stress.

It concentrated and the photopolymerisable composition which has a resin particle was obtained.

**[0029]**

**Reference Example 3**

Creation of the non-silver-salt type thermosensitivity sheet which is a layer (B-b)  
The following composition is grounded and dispersed to the particle size of 0.3 micrometer by the attritor.

The thermosensitive layer coat liquid was made.

4 parts of 3-diethyl amino- 6-methyl- 7-anilino fluorans  
BisphenolA  
6 parts

(Product made from Gohsenol AH-26 Japan  
(Synthesis|combination Chemical industry)

(ゴーセノール AH-2 1,3-propanediol  
 6 日本合成化学工業(株)製 5 parts  
 1, 3-プロパンジオール Surfactant  
 5部 0.01 parts  
 界面活性剤 (Epan 740 Dai-ichi Kogyo Seiyaku make)  
 0.01部 Plasticizer  
 可塑剤 2 parts  
 (エパン740 第一工業製薬(株)製) (Sunflex SE-270 Product made from Sanyo-Kasei Industry) Ion exchange water  
 2部 120 parts  
 The coat liquid prepared as mentioned above is dried after coating with a wire bar on the polyester film with a thickness of 125 micrometer.  
 (サンフレックス SE-270 三洋化成工業(株)製) The thermosensitive sheet with a thickness of 3 g/m<sup>2</sup> was obtained.  
 イオン交換水 120部  
 以上のようにして調製したコート液を厚さ 125 μm のポリエスチルフィルム上にワイヤーバーでコート後乾燥して厚さ 3 g/m<sup>2</sup> の感熱性シートを得た。

### [0030]

#### 参考例4

(B) 層であるマスク形成層の作成  
 参考例3で得られた感熱性シート (B-b) 層の上に、下記处方1～3の組成の溶液または分散液をワイヤーバーでコート後、乾燥して厚さ 2 g/m<sup>2</sup> の光熱変換層 (B-a) 層をそれぞれ積層し、マスク形成層1～3を作成した。

#### 处方1

シアニン系色素 4部  
 (Kayasorb CY-17 Nippon Kayaku Co., Ltd. make)  
 ポリビニルアルコール 40部  
 (ゴーセノール AH-2 1, 3-プロパンジオール 6 日本合成化学工業(株)製)  
 1, 3-プロパンジオール

### [0030]

#### Reference Example 4

Creation of the masking layer which is a (B) layer

On the thermosensitive sheet (B-b) layer obtained with Reference Example 3, the solution or dispersion liquid of a composition of the following prescription 1-3 was coated with the wire bar.

It dries and a photothermal-conversion layer (B-a) layer with a thickness of 2 g/m<sup>2</sup> is laminated, respectively, the masking layer 1-3 was created.

#### Prescription 1

Cyanine 4 parts	type (Kayasorb CY-17 Nippon Kayaku Co., Ltd. make)	pigment alcohol
40 parts	Polyvinyl	
(Product made from Gohsenol AH-26 Japan Synthesis combination Chemical industry)	1,3-propanediol	
40 parts		
Surfactant		
0.1 parts		
(Epan 740 Dai-ichi Kogyo Seiyaku make)		

40部  
界面活性剤  
0.1部  
(エパン 740 第一工業製薬(株)製)  
可塑剤  
16部  
(サンフレックス SE-1  
270 三洋化成工業(株)製)  
イオン交換水  
1000部  
でき上がったシートを、以後  
マスク形成層1と呼ぶこととする。

【0031】  
处方2  
ポリメチル系色素  
2部  
(Kayasorb IRG-820B 日本化薬(株)  
製)  
ポリビニルアルコール  
40部  
(ゴーセノール AH-2  
6 日本合成化学工業(株)製)  
1, 3-プロパンジオール  
40部  
界面活性剤  
0.1部  
(エパン 740 第一工業製薬(株)製)  
可塑剤  
16部  
(サンフレックス SE-1  
270 三洋化成工業(株)製)  
イオン交換水  
1000部  
でき上がったシートを、以後  
マスク形成層2と呼ぶこととする。

Plasticizer  
16 parts  
(Sunflex SE-270 Product made from Sanyo-Kasei Industry) Ion exchange water 1000 parts  
The formed sheet is henceforth called the masking layer 1.

[0031]  
Prescription 2  
Poly methine type pigment  
2 parts  
(Kayasorb IRG-820B Nippon Kayaku Co., Ltd. make) Polyvinyl alcohol  
40 parts  
(Product made from Gohsenol AH-26 Japan Synthesis|combination Chemical industry) 1,3-propanediol  
40 parts  
Surfactant  
0.1 parts  
(Epan 740 Dai-ichi Kogyo Seiyaku make)  
Plasticizer  
16 parts  
(Sunflex SE-270 Product made from Sanyo-Kasei Industry) Ion exchange water 1000 parts  
The formed sheet is henceforth called the masking layer 2.

## 【0032】

处方3

シアニン系色素  
4部  
(Kayasorb CY  
-17 日本化薬(株)製)  
水溶性ナイロン  
40部  
(トレジン FS-360  
K 帝国化学工業(株)製)  
イオシン交換水  
360部  
でき上がったシートを、以後  
マスク形成層3と呼ぶこととす  
る。

## [0032]

Prescription 3

Cyanine	type	pigment
4 parts		
(Kayasorb CY-17 Nippon Kayaku Co., Ltd. make)	Water-soluble	nylon
40 parts		
("Torejin" FS-360K Product made from Teikoku-Chemical Industry) Ion exchange water		
360 parts		
The formed sheet is henceforth called the masking layer 3.		

## 【0033】

参考例5

参考例4において、先に(B-a)層を形成し、その上にそれぞれ(B-b)層を形成した以外は全て参考例4と同様にして、マスク形成層4、5、6を作成した。

## [0033]

Reference Example 5

In Reference Example 4, a layer is formed previously (B-a), the (B-b) layer was formed on it, respectively (B-b).  
The masking layers 4, 5, and 6 were created like Reference Example 4 except above.

## 【0034】

実施例1

感光性樹脂組成物をヒートプレス機で70°C、150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、ポリエスチル系接着剤をコートした125 μm厚みのポリエスチルフィルムと、マスク形成層1で、各々コート面と感光性樹脂組成物とが接するよう1分間加圧して厚さ2.8 mmの感光性印刷用原版を作成した。マスク形成層1上のポリエスチルフィルムを剥離した後これに波長810 nm出力200 mWの半導体レーザーを備えた外面ドラム型走査出力装置を用いて像様露光したとこ

## [0034]

Example 1

The photosensitive resin composition was coated by the heat press, and the polyester type adhesive agent was coated by 70 degrees-Celsius and the pressure of 150 kg/cm<sup>2</sup>. It pressurized for 1 minute and the original plate for photosensitive printing of thickness 2.8 mm was created so that a coat surface and the photosensitive resin composition might touch the polyester film of 125-micrometer thickness respectively in the masking layer 1. After exfoliating the polyester film on this masking layer 1, the image exposure was carried out to this using the outside drum-type scanning output device equipped with the semiconductor laser of 200 mW of wavelength 810 nm output.  
The thermosensitive layer of a laser irradiation

ろ、レーザー照射面の感熱層が黒色に変色しマスク像を形成した。感度は  $270 \text{ mJ/cm}^2$  であった。続いて、感熱層側から水銀灯（大日本スクリーン社製）で照度  $25 \text{ W/m}^2$  で、5 分間一様露光を行なった。その後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ 2 重量%を含有する中性水で  $40^\circ\text{C}$  15 分間、ブラシによる現像を行なったところ、レリーフの深度  $1.2 \text{ mm}$  の画像パターンが得られた。この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

### 【0035】

#### 実施例 2

実施例 1 のマスク形成層 1 の代わりにマスク形成層 2 を用いた以外は全て実施例 1 と同様にし（感度は  $320 \text{ mJ/cm}^2$  であった）て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

### 【0036】

#### 実施例 3

実施例 1 のマスク形成層 1 の代わりにマスク形成層 3 を用いた以外は全て実施例 1 と同様にし（感度は  $300 \text{ mJ/cm}^2$  であった）て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実

surface color-changed black, and formed the mask image.

The sensitivity was  $270 \text{ mJ/cm}^2$ .

Then, the mercury vapor lamp (great Japan screen company make) performed uniform exposure (with illumination intensity of  $25 \text{ W/m}^2$ ) for 5 minutes from the thermosensitive layer side.

After that, the neutral water which contains 2 weight% of alkyl naphthalene sulfonic-acid soda performed image development with a brush at  $40^\circ\text{C}$  for 15 minutes.

The image pattern with a depth of a relief of  $1.2 \text{ mm}$  was obtained.

This image pattern was reproducing the document surface of a laser image exposure faithfully.

Moreover, the acceptance transition property of ink of the obtained relief is also good, the clear image was shown.

### [0035]

#### Example 2

The masking layer 2 was used instead of the masking layer 1 of Example 1.

It is made to be the same as that of Example 1 except above (the sensitivity was  $320 \text{ mJ/cm}^2$ ). When the image pattern was obtained, this image pattern was reproducing the document surface of a laser image exposure faithfully.

Moreover, the acceptance transition property of ink of the obtained relief is also good, the clear image was shown.

### [0036]

#### Example 3

The masking layer 3 was used instead of the masking layer 1 of Example 1.

It is made to be the same as that of Example 1 except above (the sensitivity was  $300 \text{ mJ/cm}^2$ ). When the image pattern was obtained, this image pattern was reproducing the document surface of a laser image exposure faithfully.

Moreover, the acceptance transition property of

に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

### 【0037】

#### 実施例4

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層4を用いた以外は全て実施例1と同様にして（感度は320mJ/cm<sup>2</sup>であった）て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

### 【0038】

#### 実施例5

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層5を用いた以外は全て実施例1と同様にして（感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であった）て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

### 【0039】

#### 実施例6

実施例1のマスク形成層1の代わりにマスク形成層6を用いた以外は全て実施例1と同様にして（感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であった）て画像パターンを得たところ、この画像パターンはレーザー像様露光の原稿面を忠実

ink was also good and the obtained relief was showing the clear image for it.  
The clear image was shown.

### [0037]

#### Example 4

The masking layer 4 was used instead of the masking layer 1 of Example 1.  
It is made to be the same as that of Example 1 except above (the sensitivity was 320 mJ/cm<sup>2</sup>). When the image pattern was obtained, this image pattern was reproducing the document surface of a laser image exposure faithfully. Moreover, the acceptance transition property of ink of the obtained relief is also good, the clear image was shown.

### [0038]

#### Example 5

The masking layer 5 was used instead of the masking layer 1 of Example 1.  
It is made to be the same as that of Example 1 except above (the sensitivity was 300 mJ/cm<sup>2</sup>). When the image pattern was obtained, this image pattern was reproducing the document surface of a laser image exposure faithfully. Moreover, the acceptance transition property of ink was also good and the obtained relief was showing the clear image for it.  
The clear image was shown.

### [0039]

#### Example 6

The masking layer 6 was used instead of the masking layer 1 of Example 1.  
It is made to be the same as that of Example 1 except above (the sensitivity was 300 mJ/cm<sup>2</sup>). When the image pattern was obtained, this image pattern was reproducing the document surface of a laser image exposure faithfully. Moreover, the acceptance transition property of

に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

#### 【0040】

##### 比較例1

実施例1のマスク形成層1の代わりに(B-a)層である光熱変換層を積層する前の(B-b)層の感熱性シートのみを用いた以外は全て実施例1と同様にして画像パターンを得ようとしたが、(B-b)感熱層が発色せず、画像パターンは得られなかった。

#### 【0041】

##### 比較例2

実施例1のマスク形成層1の代わりに125μmポリエスチルフィルムに処方1の(B-a)光熱変換層のみを積層したシートを用いた以外は全て実施例1と同様にして画像パターンを得ようとしたが、マスク像が得られず、画像パターンは得られなかった。

#### 【0042】

##### 【発明の効果】

以上かかる構成による本発明によれば、コンタクトフィルムの使用なしに、コンピューターで作成した画像データなどを赤外レーザーを用いて直接露光することができ、かつ従来と同じフレキソ印刷版を得ることができる。そのため、コンタクトフィルム使用での問題点である時

ink of the obtained relief is also good, the clear image was shown.

#### [0040]

##### Comparative Example 1

Instead of the masking layer 1 of Example 1 only the thermosensitive sheet of the layer (B-b) before laminating the photothermal-conversion layer which is a layer (B-a) was used. It was going to obtain the image pattern like Example 1 except above.

However, a thermosensitive (B-b) layer did not develop colors and the image pattern was not obtained.

#### [0041]

##### Comparative Example 2

Instead of the masking layer 1 of Example 1, the sheet which laminated only the photothermal-conversion (B-a) layer of prescription 1 was used for the 125-micrometer polyester film. It was going to obtain the image pattern like Example 1 except above.

However, a mask image is not obtained, the image pattern was not obtained.

#### [0042]

##### [EFFECT OF THE INVENTION]

According to this invention which consists of this structure above, the image data created by computer can be directly exposed without use of a contact film using an infrared laser, and the same flexo printing plate as the former can be obtained.

Therefore, a reduction of the time, a labor, and cost that is a trouble in contact film use can be performed.

Therefore, it contributes to the industrial world greatly.

JP11-352670-A



間、労力、コストの削減ができる  
るので、産業界に寄与すること  
大である。

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)  
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)